

CHROM. 11,786

CONTRIBUTION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE À LA SÉPARATION DES LANTHANIDES TRIVALENTS SUR RÉSINE CATIONIQUE EN PRÉSENCE D'EDTA

I. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES RÉSINES PELLICULAIRES POLYSTYRÈNE-DIVINYLBENZÈNE SULFONATES

F. SCHOEBRECHTS, E. MERCINY et G. DUYCKAERTS

Laboratoire de Chimie Analytique et Radiochimie, Université de Liège, B-4000 Sart Tilman (Belgique)

(Reçu le 12 février 1979)

SUMMARY

High-performance liquid chromatographic separation of trivalent lanthanides on cationic exchanger with EDTA. I. Synthesis and general properties of polystyrene-divinylbenzene sulphonate pellicular ion exchangers

The synthesis of pellicular ion exchangers by incomplete sulphonation of a styrene-divinylbenzene polymer following the method described by Hansen and Gilbert is controlled by scanning electron microscopy. The thickness of the ion-exchange shell is obtained by measuring the exchange capacity and the swelling due to the sulphonation. The exchange properties of homogeneous and thick-shell ion exchangers are similar if referred to the weight of exchanger. On the contrary, for thin shells, the behaviour seems to be that of a homogeneous ion exchanger of higher crosslinking.

INTRODUCTION

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) s'est surtout développée en chimie organique et en biochimie et les performances qu'elle permet d'atteindre en ont fait un outil de choix pour l'analyste organicien¹. En chimie minérale, par contre, les applications sont assez rares². Notre travail a pour but de mettre en évidence les possibilités de cette technique pour la séparation des lanthanides trivalents sur échangeur cationique. On peut constater que la plupart des publications de chromatographie sur échangeur d'ions concernent essentiellement l'étude de nouveaux agents complexants plus sélectifs ou cinétiquement plus favorables. La HPLC sur une phase stationnaire constituée soit de grains de petit diamètre soit de résine pelliculaire³ ouvre de nouvelles perspectives qu'il était intéressant d'étudier dans le cas des lanthanides trivalents.

Il n'existe pas actuellement des résines échangeuses d'ions pelliculaires com-

merciales de différentes épaisseurs de pellicule. Or, certains travaux ont montré qu'il existe, pour un système chromatographique donné, une épaisseur de pellicule optimale⁴⁻⁶.

Avant d'exposer les résultats obtenus en HPLC sur résine pelliculaire dans la séparation des lanthanides, nous nous proposons, dans cette première partie, de décrire la synthèse et les principales propriétés de ces résines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse

Le polymère Bio-Beads SX-8 (Bio-Rad Labs., Richmond, Calif., U.S.A.), de pureté pour analyse, est tamisé pour ne retenir que les particules dont le diamètre est compris entre 45 et 50 μm .

Parmi les deux méthodes de sulfonation du polystyrène-divinylbenzène décrites dans la littérature, nous avons choisi celle par l'acide sulfurique concentré à 100° en présence de sel d'argent⁷; elle ne semble pas donner lieu à des réactions secondaires importantes comme dans le cas de la méthode utilisant le complexe SO_3 -dioxane.

On introduit 0.5 g de polymère dans un mélange contenant 150 mg de Ag_2SO_4 dissous dans 100 ml d' H_2SO_4 concentré. Le mélange réactionnel est maintenu à 100° \pm 1° durant 2 à 60 min suivant les cas. On filtre alors rapidement sur verre fritté, on lave d'abord avec H_2SO_4 9 M afin d'éviter le contact exothermique avec l'eau, puis à l'eau.

Détermination de la capacité

Le polymère est séché à 100° durant 24 h, sous vide durant 48 h, puis pesé.

Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir la valeur la plus exacte possible de la capacité d'échange ionique: dans la première, on fait passer sur le polymère sous forme acide une solution de NaCl 1.0 M et l'on recueille quantitativement les ions H^+ libérés qui sont dosés par titrage pH-métrique à la soude; dans la seconde, on pèse le polymère, séché dans les mêmes conditions, avant et après sulfonation; la différence de poids représente le poids de groupements SO_3H fixés et permet le calcul de la capacité d'échange pour autant que la sulfonation n'ait pas donné lieu à des réactions secondaires et que le polymère pesé ne contienne plus d'eau résiduelle.

Mesure du volume moyen des grains

Le volume moyen des grains assimilés à des sphères est obtenu à partir de la mesure du diamètre d'une centaine d'entre eux. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un micromètre Neubeur gradué à 25 μm et d'un microscope optique muni d'un oculaire à règle mobile. Le mouvement de celle-ci peut être ajusté par une vis se déplaçant le long d'une échelle de 100 divisions (précision: 0.5 μm).

Mesure du degré d'hydratation

Après avoir séché la résine pelliculaire dans les conditions décrites précédemment, on en introduit un poids connu dans une enceinte où l'on fait circuler un courant d'air saturé en vapeur d'eau à 25°. On pèse régulièrement la résine jusqu'à poids constant.

Mesure des coefficients de distribution

Les coefficients de distribution des cations sont obtenus par mesure de l'activité spécifique dans les deux phases radiochimiquement après équilibration durant 24 h d'un poids connu de résine sèche (0.2 g environ) avec 10 ml de phase aqueuse contenant l'ion à étudier en dose traceur. Les résines ont été, au préalable, équilibrées avec une solution de composition identique à celle utilisée au cours de l'échange ionique.

Les coefficients de distribution ont été déterminés à $\text{pH} = 2.00$ dans des solutions respectivement 0.1 M, 0.8 M et 1.5 M en NH_4Cl dans le cas de ^{137}Cs , ^{60}Co et $^{152,154}\text{Eu}$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Examen des résines pelliculaires synthétisées

Une coupe de 1 μm d'épaisseur, obtenue au microtome dans un grain de résine pelliculaire saturé en Fe^{2+} , a été examinée à la microsonde électronique de Castaing⁸. Le cliché de microscopie électronique (Fig. 1) montre clairement que la sulfonation a bien eu lieu sur la pellicule extérieure du grain, en accord avec les observations de Wheaton et Harrington⁹. L'analyse à la microsonde électronique par balayage du soufre et du fer suivant la direction 1-1' montre de façon indiscutable que le procédé de sulfonation utilisé fournit bien des résines pelliculaires.

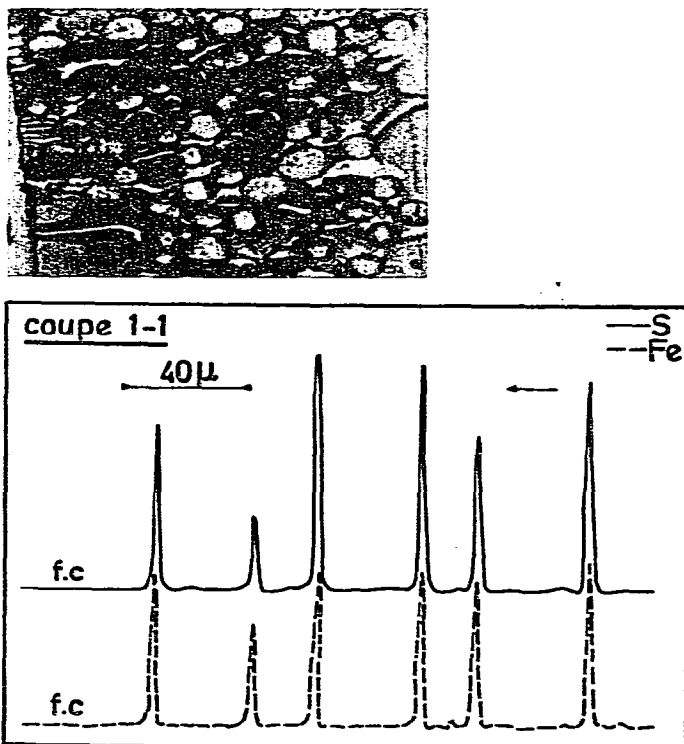


Fig. 1. Enregistrement de la composition en S et Fe le long du trajet parcouru dans une coupe de résine pelliculaire (1-1').

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES DE RÉSINES PELLICULAIRES OBTENUES APRÈS DIFFÉRENTES DURÉES DE SULFONATION

Poids de polymère vierge sec (g)	Poids de polymère pesé après sulfonation (g)	Poids d' H_2O résiduelle dans le polymère sulfoné (g)	Poids de polymère sulfoné anhydre (g)	Capacité obtenue par différence de poids (ion g/g de polymère vierge)	Capacité obtenue par titrage (ion g/g de polymère vierge)	Capacité retenue (ion g/g de polymère vierge)
0.5352	0.9510	0.019	0.936*	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$
0.5895	1.0207	0.018*	1.00*	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$
0.2757	0.4025	0.005*	0.398*	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$
0.7433	0.8350	0.004*	0.831*	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
1.8025	1.8470	0.002*	1.845*	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$

* Valeurs calculées.

Volume, capacité, épaisseur et poids moyen de la pellicule

L'une des caractéristiques essentielles d'une résine pelliculaire en chromatographie est l'épaisseur de la pellicule échangeuse d'ions. Puisqu'il est établi que la sulfonation s'effectue à saturation de l'extérieur vers l'intérieur du grain, il devient possible de connaître l'épaisseur en comparant la capacité de la résine pelliculaire à celle de la résine homogène correspondante compte tenu de l'accroissement de volume du polymère résultant de la sulfonation.

Le Tableau I donne les valeurs de la capacité obtenue, d'une part par titrage des ions H^+ déplacés par Na^+ et, d'autre part, par pesée du polymère avant et après sulfonation, pour les différentes résines pelliculaires préparées. Dans la seconde méthode, le poids de résine sulfonée doit être corrigé du poids d'eau résiduelle demeurant dans le polymère sulfoné séché dans les conditions que nous avons décrites; on peut, en effet, montrer par titrage de Karl Fischer qu'une résine pelliculaire séchée contient encore en moyenne 0.2 molécule d'eau par groupement sulfonate. On con-

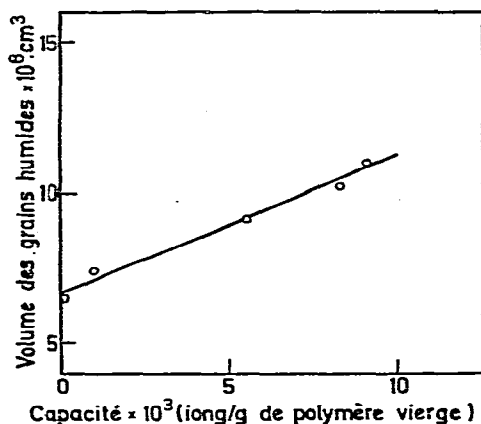


Fig. 2. Variation du volume moyen des grains humides en fonction de la capacité des résines pelliculaires.

state que les résultats obtenus par ces deux méthodes sont assez concordants sauf pour les deux résines les plus sulfonées où la capacité obtenue par pesée est plus élevée. La cause réside peut-être dans la formation de produits de réactions secondaires en quantité plus importante suite au séjour beaucoup plus long du polymère dans l'acide sulfurique concentré et chaud. Dans ces conditions, nous retenons, pour la suite des calculs, les valeurs de la capacité déterminées par titrage.

La Fig. 2 permet de constater que le volume moyen des grains de résine humide augmente linéairement avec la capacité d'échange: un grain complètement sulfoné est ainsi en moyenne 1.7 fois plus volumineux que le grain de départ.

Connaissant les capacités de la résine pelliculaire et de la résine homogène correspondante d'une part et, d'autre part, l'accroissement de volume résultant de la sulfonation, il devient possible de calculer le pourcentage en volume de la pellicule sulfonée, le pourcentage du diamètre sulfoné et enfin le poids de la pellicule sulfonée au moyen des relations suivantes:

$$\% \text{ en volume de la pellicule} = \left(\frac{\text{Capacité de la résine pell.}}{\text{Capacité de la résine homog.}} \times \frac{\text{Volume moyen grain homog.}}{\text{Volume moyen grain pell.}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ rayon sulfoné} = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \% \text{ en volume occupé par la pellicule}}{100}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Poids de la pellicule} = \text{Pds polymère sulfoné} - \text{Pds polymère de départ} \times \frac{(100 - \% \text{ vol. sulf.})}{100} \quad (3)$$

Les résultats de ces calculs sont repris dans le Tableau II. Leur précision est limitée à la fois par la précision de la détermination expérimentale de la capacité et par celle du volume moyen des grains sulfonés.

Comportement particulier des résines à fines pellicules

Les résines à pellicules fines ou épaisses se différencient sous deux aspects:

(1) Le nombre de molécules d'eau d'hydratation par groupement SO_3H n'est pas le même: placées dans une atmosphère à 95% d'humidité relative, les résines à pellicules épaisses fixent, comme les résines homogènes correspondantes¹⁰, entre 9.5 et 10 molécules d'eau par groupement SO_3H contre 6.7 seulement pour les résines à fines pellicules (Tableau III). Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour des résines homogènes de différents degrés de réticulation¹⁰, on peut conclure que les résines à fines pellicules se comportent, sous cet aspect, comme deux fois plus réticulées que la résine de départ.

(2) On a mesuré, par équilibration statique, les coefficients de distribution qui ont été rapportés au poids de polymère sulfoné (K_d^*) pour trois ions de charge différente, à savoir Cs^+ , Co^{2+} et Eu^{3+} (Tableau IV). On constate pour Cs^+ et Co^{2+} que K_d^* reste constant quelle que soit l'épaisseur de la couche sulfonée si l'on excepte la valeur légèrement inférieure obtenue avec la résine la moins sulfonée pour Co^{2+} . Pour Eu^{3+} , par contre, les différences sont beaucoup plus nettes et se reproduisent aussi bien en essais statique que dynamique¹¹; le coefficient de distribution pour les résines à fines pellicules est supérieur à celui observé avec les résines homogènes.

TABLEAU II

DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES RÉSINS PELLICULAIRES: VOLUME, POIDS ET ÉPAISSEUR DE LA PARTIE SULFONÉE

Résine homogène signifié sulfonée à saturation.

Poids de polymère vierge (g)	Capacité (ion g/g de polymère vierge)	Rapport entre le volume de résine homogène et pelliculaire	Volume sulfoné en %	Rayon sulfoné (%)	Poids du polymère sulfoné anhydre (g)	Poids du volume non sulfoné (g)	Poids de la pellicule sulfonée (g)
1.0000	$9.1 \cdot 10^{-3}$	1.0	100	100	1.75	0.00	1.75
1.0000	$8.5 \cdot 10^{-3}$	(1.0 ± 0.1)	(96 ± 7)*	(60 ± 20)*	1.70	(0.04 ± 0.07)*	(1.66 ± 0.07)*
1.0000	$5.5 \cdot 10^{-3}$	(1.2 ± 0.1)	(71 ± 5)*	(34 ± 2)*	1.44	(0.29 ± 0.05)*	(1.15 ± 0.05)*
1.0000	$1.5 \cdot 10^{-3}$	(1.5 ± 0.1)	(24 ± 2)*	(9.1 ± 0.6)*	1.12	(0.76 ± 0.02)*	(0.36 ± 0.02)*
1.0000	$3.1 \cdot 10^{-4}$	(1.6 ± 0.1)	(5.4 ± 0.3)*	(1.9 ± 0.1)*	1.03	(0.966 ± 0.003)*	(0.074 ± 0.003)*

* Valeurs calculées.

TABLEAU III

DÉTERMINATION DU NOMBRE DE MOLÉCULES PAR GROUPEMENT SO₃H POUR LA RÉSINE HOMOGÈNE ET POUR LES RÉSINES PELLICULAIRES

Capacité (ion g/g de polymère vierge)	Capacité (ion g/g de polymère sulfoné sous forme H ⁺)	Poids de résine conditionnée sous forme sèche (g)	Poids de résine conditionnée sous forme H ⁺ anhydre (g)	Poids de résine humide (g)	Poids d'H ₂ O fixe (g)	Poids d'H ₂ O par ion g H ⁺ (g)	Nombre de molécules d'H ₂ O par groupement sulfonate
$9.1 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	0.0886	0.087	0.1673	0.080	177	9.8
$8.5 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.1151	0.113*	0.2090	0.096	170	9.4
$5.5 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	0.0998	0.099*	0.1662	0.067	178	9.9
$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.0838	0.083*	0.0957	0.013	120	6.7
$3.1 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.3600	0.360*	0.3729	0.013	120	6.7

* Valeurs calculées.

Notons cependant que, dans la gamme des capacités étudiées, il n'y a pas d'inversion dans l'ordre d'affinité avec la charge de l'ion comme l'ont observé Skafi et Lieser¹²; si l'on normalise, en effet, les résultats obtenus pour une même concentration en contre-ion NH_4^+ (0.1 M par exemple), on conserve bien l'ordre d'affinité $\text{Eu}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cs}^+$ quelle que soit l'épaisseur de la pellicule (Tableau V). De même, contrairement aux résultats obtenus par ces auteurs, nous n'observons des valeurs de K_d^* pour les résines pelliculaires fines supérieures à celles des résines homogènes que dans le cas de Eu^{3+} . Il faut toutefois signaler que la comparaison entre leurs résultats et les nôtres est dangereuse étant donné que ces auteurs ont travaillé avec des résines pelliculaires beaucoup plus fines. Dans ces conditions, il semble prématuré de vouloir tirer des conclusions générales sur le comportement comparatif des résines pelliculaires et homogènes; notons simplement que, dans le cas de Eu^{3+} , le coefficient de distribution supérieur pour une résine pelliculaire fine semble à nouveau indiquer que son comportement se rapproche de celui d'une résine homogène de degré de réticulation plus important; il est, en effet, bien établi, dans le cas de résines homogènes, que le coefficient de distribution augmente avec la réticulation¹³.

Si l'on tente d'expliquer ces deux comportements particuliers des résines pelliculaires, il semble bien que l'on doive exclure toute participation de la partie non-sulfonée du polymère tant dans le phénomène d'hydratation que dans celui de distribution ionique: d'une part, en effet, des essais ont montré que le polymère non-sulfoné placé dans une atmosphère à 95% d'humidité relative reste parfaitement anhydre ce qui, du reste, est en parfait accord avec le caractère hydrophobe du polystyrène-divinylbenzène. D'autre part, l'analyse à la microsonde électronique de Castaing⁸ sur une résine pelliculaire saturée en ions ferreux montre qu'aucune fixation n'a lieu en dehors de la pellicule active (Fig. 1).

Dans ces conditions, nous pensons plutôt pouvoir attribuer les phénomènes observés à un effet mécanique: les résines sulfonées sur une fine pellicule ne peuvent gonfler dans l'eau que de façon restreinte, la majeure partie du grain demeurant hydrophobe. Il n'est pas étonnant, dès lors, que cette contrainte conduise à un gonflement analogue à celui d'une résine homogène plus réticulée.

Néanmoins, ni le degré de réticulation des échangeurs d'ions homogènes, ni la diminution de l'épaisseur de la pellicule sulfonée dans le domaine exploré ne modifient de façon importante l'équilibre d'échange ionique. Toutefois, Boyd et Soldano¹⁴ ont montré, dans le cas des résines homogènes, que le coefficient de diffusion d'un lanthanide dans la résine diminue fortement lorsque le degré de réticulation augmente; il diminue d'un facteur six en passant d'une résine X-8 à une résine X-16.

Dans ces conditions, en passant d'une résine homogène à une résine pelliculaire de même réticulation et de même granulométrie, on doit s'attendre à une diminution du coefficient de diffusion du lanthanide et, par conséquent, la diminution simultanée du coefficient de diffusion et de l'épaisseur de la couche de diffusion dans la résine pelliculaire doivent exercer des effets opposés dans la contribution du terme de diffusion particulière à la hauteur équivalente à un plateau théorique. Les résultats expérimentaux qui seront discutés dans la seconde partie montreront le gain réel réalisé avec les résines pelliculaires.

TABLEAU IV

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION K_d^* RAPPORTÉ AU POIDS DE RÉSINE SULFONÉE POUR Cs^+ , Co^{3+} , Eu^{3+} À pH = 2,00 ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE RESPECTIVEMENT 0,1 M, 0,8 MET 1,5 M EN NH_4Cl ET DES RÉSINES PELLICULAIRES DE DIFFÉRENTES CAPACITÉS À 25° ± 0,1. K_d : coefficient de distribution rapporté au poids total de la phase solide à l'état sec.

Les expériences ont été effectuées en équilibrant 10 ml de solution contenant le traceur radioactif avec un poids P_1 de résine partiellement sulfonée. K_d ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$) = $(a_4 \times 10)/(P_1 \times a_3)$. K_d^* ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$) = $(a_4 \times 10)/(P_2 \times a_3)$.

Capacité ion g/g de polymère vierge	Poids de résine sulfonée (g) (P_1)	Poids de la fraction sulfonée (g) (P_2)	Activité initiale en solution (coups) (a_1)	Activité à l'équilibre en solution (coups) (a_2)	Activité corrigée du fond continu (coups) (a_3)	Activité fixée sur la résine (coups) (a_4)	Log K_d	Log K_d^*
Cs^+	$3.1 \cdot 10^{-4}$	0.1435	733191	689018	675018	44173	0.66	1.8
	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.2686	786177	505777	491177	280400	1.33	1.8
	$5.5 \cdot 10^{-3}$	0.1862	867790	444171	430171	423619	1.72	1.8
Co^{3+}	$9.1 \cdot 10^{-3}$	0.1448	622075	314992	300992	307083	1.85	1.8
	$3.1 \cdot 10^{-4}$	0.1165	424360	418139	403139	6221	0.12	1.3
	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.2276	514645	441304	426304	75341	0.89	1.4
Résine commerc.	$5.5 \cdot 10^{-3}$	0.1534	448184	342608	327608	105576	1.32	1.4
	$9.1 \cdot 10^{-3}$	0.1488	457589	333392	318392	124197	1.42	1.4
	$3.1 \cdot 10^{-4}$	0.2105	500381	329494	314494	170887	1.41	1.4
Eu^{3+}	$3.1 \cdot 10^{-4}$	0.1169	281618	252281	238281	28337	1.01	2.1*
	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.1847	350362	213561	198561	137001	1.57	2.1*
	$5.5 \cdot 10^{-3}$	0.1150	330593	197770	182770	132823	1.80	1.9*
$9.1 \cdot 10^{-3}$	0.1435	268896	146591	131591	122305	1.81	1.8	

* Valeurs calculées.

TABLEAU V

VALEURS DES COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION DU Cs^+ , Co^{2+} , Eu^{3+} POUR UNE RÉSINE PELLICULAIRE DE CAPACITÉ $3.1 \cdot 10^{-4}$ ET UNE RÉSINE HOMOGÈNE DE CAPACITÉ $9.1 \cdot 10^{-3}$ CALCULÉES DANS LES CONDITIONS NORMALISÉES DE 1.0 M EN NH_4Cl ($t = 25^\circ \pm 0.1$)

Ion	Cs^+	Co^{2+}	Eu^{3+}
Log K_d^* (capacité $3.1 \cdot 10^{-4}$)	1.8	3.1	5.6
Log K_d^* (capacité $9.1 \cdot 10^{-3}$)	1.8	3.2	5.3

CONCLUSIONS

Il est possible de préparer des résines pelliculaires cationiques à base de polystyrène-divinylbenzène sulfonates par sulfonation d'un polystyrène-divinylbenzène dans l'acide sulfurique concentré et chaud en présence de sel d'argent, en arrêtant la sulfonation après un temps fixé en fonction de l'épaisseur pelliculaire recherchée. Certaines propriétés, comme la teneur en eau ou le coefficient de distribution, sont comparables à celles des résines homogènes correspondantes (mêmes réticulation et granulométrie) à condition toutefois de rapporter les grandeurs au poids de la pellicule sulfonée.

Dans le cas des lanthanides qui nous intéressera dans la suite, il semble néanmoins se produire un léger effet sur le coefficient de distribution qui laisse prévoir une diminution du coefficient de diffusion particulière de nature à faire perdre en partie le bénéfice résultant de la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion.

REMERCIEMENTS

Il nous est agréable de remercier l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires pour les subsides accordés à notre laboratoire.

RÉSUMÉ

L'analyse par la microsonde à balayage des résines polystyrène-divinylbenzène, Bio-Beads SX-8 (45–50 μm), partiellement sulfonées selon la méthode décrite par Hansen et Gilbert montre clairement l'obtention d'échangeurs d'ions pelliculaires. L'épaisseur de la pellicule sulfonée a été déterminée à partir de la capacité d'échange et du gonflement dû à la sulfonation. L'étude de l'évolution des propriétés de ces résines en fonction de leur capacité montre qu'à l'exception des résines à fines pellicules qui se comportent comme plus réticulées que le polymère de départ, les propriétés sont comparables à celles des résines homogènes, à condition toutefois de les rapporter au poids de la pellicule sulfonée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. J. Kirkland, *Chromatographie en Phase Liquide*, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
- 2 E. P. Horwitz et C. A. A. Bloomquist, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1974) 11.
- 3 J. A. Marinsky et Y. Marcus, *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Vol. 5, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 207.

- 4 L. C. Hansen, *Theoretical and Experimental Study of Resin Design for H.P.L.C.*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., 1973.
- 5 L. C. Hansen et T. W. Gilbert, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1974) 458.
- 6 L. C. Hansen et T. W. Gilbert, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1974) 464.
- 7 G. Hild, A. Haeringer et P. Rempp, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* (1975) 1405.
- 8 C. R. Castaing, *Thèse de doctorat*, Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques, Châtillon-sous-Bagneux (Seine), Publication No. 55, 1951.
- 9 R. M. Wheaton et D. F. Harrington, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 1796.
- 10 G. E. Boyd et B. A. Soldano, *Z. Electrochem.*, 57 (1953) 162.
- 11 F. Schoebrechts, E. Merciny et G. Duyckaerts, *J. Chromatogr.*, soumis pour publication.
- 12 M. Skafi et K. H. Lieser, *Z. Anal. Chem.*, 250 (1970) 306.
- 13 O. D. Bonner et L. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 250.
- 14 G. E. Boyd et B. A. Soldano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6091.